

BEST AVAILABLE COPY

REGENERATING METHOD FOR METACRYLIC ACID PRODUCTION CATALYST

Publication number: JP54002293

Publication date: 1979-01-09

Inventor: ANDOU NAOIKI; IIO AKIRA; ARAKAWA MASATOSHI

Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

Classification:

- international: B01J27/28; C07C57/04; B01J27/28; C07C57/00; (IPC1-7): B01J27/28; C07C51/24; C07C51/26; C07C57/04

- european:

Application number: JP19770066629 19770608

Priority number(s): JP19770066629 19770608

Report a data error here

Abstract of JP54002293

PURPOSE: To recycle Mo-P-X-V-O type catalyst, as raw material for the catalyst, deactivated in production of metacrylic acid by vapor phase oxidation of metacrolein, by aging the deactivated catalyst in the presence of hydrochloric acid under specified conditions and evaporating it to dryness.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開

昭54-2293

⑪Int. Cl.² 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)1月9日
B 01 J 27/28 13(9) G 9 6703-4G
C 07 C 51/24 16 B 631.12 6742-4H
C 07 C 51/26 6742-4H
C 07 C 57/04 6742-4H
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭メタクリル酸製造用触媒の再生法

⑮特 願 昭52-66629
⑯出 願 昭52(1977)6月8日
⑰発 明 者 安藤直樹
四日市市森カ山町1番地
同 飯尾章

四日市市森カ山町1番地
⑱発 明 者 荒川昌敏
四日市市森カ山町1番地
⑲出 願 人 日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
⑳代 理 人 弁理士 相良省三

明 細 書

1 発明の名称 メタクリル酸製造用触媒の再生法

2 特許請求の範囲

(1) モリブデン、銅、亜鉛、バナジウム及び酸素(ここで亜鉛は、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素)を必須成分とし、モリブデン、銅、亜鉛、バナジウムの元素比が $1:2:(0.5-2):(0.5-3):(0.1-2)$ の範囲のもので、メタクロレイン、イソブチルアルデヒド及び/又はイソブチル酸よりメタクリル酸を気相触媒酸化によつて製造する際の触媒において、その活性が低下した触媒を塩酸の共存下に $0-200^{\circ}\text{C}$ にて30分以上加熱させた後、蒸発乾固し、得られた固形物を空気又は酸素の存在下に焼成することを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の再生法。

(2) 活性が低下した触媒を塩酸で処理する前

に、触媒に水を加えて攪拌して触媒をスラリー状とし、担体が共存する場合はこれを分離する特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 活性が低下した触媒を塩酸で処理する前に、触媒を空気雰囲気下で焼成する特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) 活性が低下した触媒を、空気雰囲気下で焼成し、次いで水を加えて攪拌して触媒をスラリー状とした後塩酸で処理する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、メタクロレイン、イソブチルアルデヒド、及び/又はイソブチル酸と分子状酸素を含むガスを銅-モリブデン-アルカリ又はタリウム-バナジウム系触媒と接触させてメタクロレインを酸化し、メタクリル酸を得る方法において、長時間の使用等により活性の低下した触媒を廃棄せず、ほとんどそのまま新触媒として再使用できる様にすること、触媒再生法に関するものである。本発明にか

ける再生法とは、通常に言う触媒賦活法のことではなく、新触媒調製用の原料として、活性低下した触媒をほとんどそのまま使用することを示しており、触媒製造にかかる原材料費の大巾な削減をもたらすに、有効な手段を与えるものである。

従来、イソブテンから工業的に非常に有用な中間原料であるメタクリル酸を気相接触酸化法で製造する方法に關し、多大の研究がなされ、種々の触媒系が特許等に報告されている。現在、イソブテンからメタクリル酸を合成するにあつては、イソブテンを一旦メタクロレインに酸化し、続いて、メタクロレインをメタクリル酸まで酸化するという二段酸化法をとるのが最も適当と見られている。このうち、メタクロレインよりメタクリル酸を合成する、いわゆる二段目用触媒の開発は非常に困難で有つたが、近年になつて種々と報告がされている。この二段目用触媒として、活性、寿命とも最も好ましいのは、鎢-モリ

特開昭54-2293(2)

ブテン-アルカリ系触媒と見られる。

最近の研究によれば、鎢-モリブデン-アルカリ系触媒は、イソブテンアルデヒドの酸化反応に対しても非常に有効であり、やはりメタクリル酸が高収率で得られることがわかつた(特開昭52-39027、同52-39028)。

鎢-モリブデン-アルカリ系触媒は、活性、寿命とも現在報告されている他の触媒系より優れている様であるが、本発明者らの研究によると、この触媒系は、主に、鎢-モリブデン酸塩のヘテロポリ酸構造をとつているときが好ましく、これが破壊された状態、例えば、高温熱成によつて構造変化を起した場合や、還元性雰囲気下で高温に保つたりして、モリブデンが還元され、構造的にも変化を生じた場合には、活性が大きく減ることがわかつた。したがつて、酸化反応は、注意深く行ない、ヘテロポリ酸構造の変化を起さない程度の反応状態で行なわねばならない。そ

の意味で鎢-モリブデン酸アルカリ塩として最も無分が温度の高いセシウム塩は、寿命を保つ上から言つて好ましいアルカリである。そのアルカリ成分としてカリウム、ルビジウム、セシウム、トリウム(トリウムはアルカリ金属ではないが、アルカリ類似元素であり、ここでは便宜上含めて述べることにする。)のうち、反応活性はカリウムがやや低い程度でイオン径が大きくなるほど次第に大きくなる様であり、寿命的にも類似した傾向がある。

したがつて、工業的にメタクリル酸を製造する場合には、少くとも触媒は、高温下で長時間、例えば約1年間、働かれる為、触媒として用いる鎢-モリブデン-アルカリ系触媒のアルカリ成分としては最も高い熱安定性を与えるセシウムを、又は少くともセシウムを含有するアルカリ混合物を使用することが好ましい。

本発明者らはセシウムを使用する場合、価格が高く一年間の使用の後には腐棄することは

非常に不経済と考え、使用後触媒からの、セシウム等有効成分の再資源化について鋭意研究を続けて来た。その結果使用後触媒よりセシウムやモリブデン等を抽出分離するという様な複雑な化学操作を経るのではなく、高くべきことに触媒そのものを水中でスラリー化し、塩酸を加えて十分熱成させることによりそのまま新しい触媒に近い活性のものに再調製することが可能であることがわかり、本発明に到達した。

即ち、本発明は、鎢、モリブデン、セ、バナジン及び酸素(ここでセは、カリウム、ルビジウム、セシウム、トリウムの群より選ばれた少くとも一種)を必須成分とする、メタクロレイン、イソブテンアルデヒド及び/又はイソブテンよりメタクリル酸を気相接触酸化によつて製造する為の触媒において、長時間の使用等によりその活性が低下したものを塩酸で熱成し、得られたものを触媒調製原料として使用して、再活性の復した触媒と

1字加入

本発明者らは、メタクリル酸合収用樹脂-モリブデン-アルカリ系触媒で最も優れていると見られる樹脂-モリブデン-アルカリ-バナジウム系触媒につきこれを意図的に失活させ、

さて、本発明者らが再生実験用に使用した触媒の種類としては、メタクリル酸を合成するに有効な組成であるところのもの、即ちモリブデン、銅、 X 、バナジウム、酸素（ X はカリウム、ルビジウム、セシウム、チリウム）の群より選ばれる少くとも一種）を必須成分とするものであつて、 $M_o : P : X : V = 12 : (0.5 - 2) : (0.5 - 3) : (0.1 - 2)$ のものが特に対象として好ましい組成のものである。この組成範囲以外のものでは触媒としての性能が劣る。例えば X 成分を加えなくともメタクリル酸を合成できる触媒は調製できるし、しかもこれらの触媒の多くは水溶性であるが X 成分を含まぬものは熱安定性が劣り、致命的に不満足であつて工業的な触媒となり得ない。上記した必須成分の元素の他に少量の他の元素、すなわちリチウム、ナトリウム、

実験、失活した触媒を水中に投入し、室温下、又は沸騰下に長時間放置加熱する方法により触媒成分の再生を行つたところ、触媒の活性はかなり回復することがわかつた。しかしながら初期活性までは至らず、工業用触媒再生法としては十分でなかつた。しかしながら、水性スラリーの状態にすることによつて、

この様な触媒の例として種々あげることが
できる。(例えば特開昭50-101316、
同50-130715、同50-130716
同50-131918、同50-123619)
さらに塩酸処理の具体的な方法について述べる。
長期間の使用により活性が低下した触媒、
反応温度又は換気速度等を高くあげすぎて、
触媒の劣化を招き活性低下した触媒、及び、
反応中酸素の供給が不足して触媒の還元劣化
を招き活性低下した触媒等が本発明の対象と
なる活性低下触媒又は失活触媒であり、まず
これらの触媒を空気雰囲気下300~600
℃で、好ましくは400~500℃で1~
50時間焼成することが好ましい。この操作

は主に還元化した触媒に十分酸素を与えるための措置であるので、必ずせねばならぬ操作ではなく、失活した原因に応じて行なり。

次に、失活した触媒を水（好ましくは蒸留水又はイオン交換水）又は塩酸中に投入し成型した担体を含むもの等は攪拌することにより担体と触媒スラリーに分離して担体を除く。担体は水洗し洗浄後の液は先ほどのスラリーに投入する。担体はさらに水洗し、乾燥して再使用することが可能である。

なお、触媒からの担体の分離は水中でなくとも、機械的衝撃を与えることで行うことが可能であるが、湿式の方が担体の破損が少いという利点がある。

一方得られた触媒有効成分のスラリーは、これに塩酸を加えてそのまま、又は耐圧容器に移し、0～200℃、好ましくは50～150℃にて少くとも30分以上熟成する。

好ましい熟成時間はもちろん温度により異なり、室温下では長く、高温下では短い。耐

間がかかり不能なものとなる。これらの点から見て、触媒有効成分に対し5～50倍程度の液量が工業的には好ましいものと見られる。

熟成が終了したら蒸発乾燥し、得られたものを空気又は酸素の存在下、200～600℃、好ましくは300～500℃にて焼成した後触媒とすることができる。

焼成物は、例えば粉砕の上適当な担体（もちろん先きほど回収した担体があればそれによい）に付着もしくは、打製成型後、そのままあるいは再度焼成して触媒とする方法が実用的である。

本発明によれば、次のような効果を得る。

(1) メタクロレイン、イソブチルアルデヒド及び／又はイソ酪酸よりメタクリル酸を直接触媒化によつて製造する際の触媒系において長時間の使用等によりその活性が低下した触媒を、使用前の新しい触媒に再生することができる。

特開昭54-2293(4)

圧容器の不安な限界である100℃近くが最も工業的実施に適しており、この温度においては熟成時間は、好ましくは1時間以上、更に好ましくは一昼夜程度放置又は攪拌熟成させるのが適当である。

熟成時の塩酸はスラリー中の水分も含めて計算して濃度0.01重量%以上、好ましくは0.01～10重量%、さらに好ましくは0.05～3重量%が用いられる。この範囲の濃度で目的を達成でき、10重量%を超えるほど濃くしても以後の扱いが困難になるのみであり十分とはいえない。塩酸は触媒的に働いているものと見られ、低い濃度のものでも十分目的を達成できる。低い濃度のものほど、後の工程である蒸発乾燥や焼成時に塩化水素ガスの発生量が少なく、トラブルが少ない。触媒有効成分と液量については特に制限はないが、実験上、液量は触媒有効成分が十分浸透量であることが必要であるし、又一方液量があまり多すぎると、以後の蒸発、蒸発乾燥工程に手

即ち、本発明の再生方法により、メタクロレインの転化率、メタクリル酸への選択率、メタアクリル酸メチルの収率等の反応収量を使用前の新しい触媒並に向上させることができる。

(2) さらに、触媒製造における原材料費の大幅な削減をもたらすことができる。

以下、実験例により説明する。ただし、実験例中の転化率、選択率、収率は以下の定式による。

メタクロレインの転化率＝

$$\frac{\text{消費したメタクロレイン(モル)}}{\text{供給したメタクロレイン(モル)}} \times 100(\%)$$

メタクリル酸への選択率＝

$$\frac{\text{生成したメタクリル酸(モル)}}{\text{消費したメタクロレイン(モル)}} \times 100(\%)$$

酢酸への選択率＝

$$\frac{\text{生成した酢酸(モル)}}{\text{消費したメタクロレイン(モル)}} \times \frac{100}{2}(\%)$$

CO₂、COへの選択率＝

$$\frac{\text{生成したCO}_2, \text{CO(モル)}}{\text{消費したメタクロレイン(モル)}} \times \frac{100}{4} (\%)$$

又、イソブチルアルデヒド及びイソブレンからメタクリル酸を生成する反応においても同じ計算法を用いた。

なお、以下の例におけるものは、特にことわらない限り、モル数による。

実施例-1

1.2リッターに銅モリブデン酸45.6g(125.0ミリモル)をとり、水で溶解し、85g正硝酸0.86g(7.5ミリモル)を含む水溶液を加え、よく攪拌した。続いて硝酸セシウム9.75g(50ミリモル)を含む水溶液と、メタパナジン酸アンモン10.8g(92.5ミリモル)を含む水溶液を混合し、溶液に添加してよく攪拌した。得られた懸濁液を湯煎上で蒸発乾燥した。内容物をルツボに移し、マッフル炉を使用して450℃で2時間焼成した。炉より取出して放冷し、乳鉢

にて粉砕した。

1.2リッターに粒状の溶融アルミナ担体(粒径3mm)26gをとり、水をスプレーにて噴霧しつつ上記の触媒成分の粉末を少しずつふりかけ、よく攪拌してぬりつけた。時々熱風をかけて乾燥し、炭面に水分がにじみ出ない様にしつつ何回も同じ手順をくりかえして粉末を合計39g付着させた。得られたものを空気流通下で乾燥し、その後ルツボにとつて再びマッフル炉にて400℃で2時間焼成し、触媒とした。この触媒中に含まれる、酸素を除く有効成分の元素比はMo:P:Cs:Vが12:13:2:0.37であつた。このようにして得られた触媒50gを内径20mmの石英製反応管に充填し、メタクロレイン40g、空気40.0g、水蒸気56.0gよりなる原料ガスを空間速度1000hr⁻¹(0℃1気圧基準)で通過させた。

反応温度(触媒層中の最高温度)を325℃にあわせて反応を開始し、昼夜兼行の連続

運転にて触媒活性の経時変化を測定した。表-1にその結果を示す。

表-1から明らかな様に、活性は最初から1000時間後程度までには少し低下した後一転落ちつくが、3000時間後程度から又徐々に低下を始めた。反応温度を次第に上昇せしめて8000時間(約1年)反応させた。8050時間後の数値は最初の反応温度にもどした数値である。収率で言つて初期の68%分にまで低下してしまつた。

反応終了後、触媒をとり出してその25g(32g)を蒸留水200gとともに1.2リッター中に投入し、1時間放置の後よく攪拌した。なお、32gの触媒中、有効成分の重量は、触媒調製時の付着率計算から約19gである。触媒に含まれていた担体は分離し、触媒有効成分はスラリーとなつた。スラリーを別のビーカーに移し、担体と分離した。担体は更に200gの蒸留水を使つて水洗し、水洗後の液は先ほどのスラリー液に加えた。

更に蒸留水を用いて担体を洗い、その後乾燥した。得られたアルミナ担体は、未使用品と比較して見かけ上何ら変るところがなかつた。

一方、スラリー液約400gに対し濃硫酸10gを加えて湯煎上で加熱放置した。このときの硫酸濃度は0.9重量%である。時々蒸留水を追加しつつ24時間加熱し、24時間後に再び濃硫酸10gを加えた。そして引続いて更に24時間加熱を続け、その後蒸留水の供給を断つて蒸発乾燥させた。得られたものをルツボに移し、マッフル炉にて450℃で2時間焼成した。得られたものを粉砕し、触媒原料とした。

1.2リッターに先ほど得られた回収した担体を入れ、スプレーにて水を噴霧しつつ最初の付着法と同様にして触媒末を担体に付着させた。付着後、これを空気流通下で乾燥し、その後ルツボにとつて再びマッフル炉にて400℃で2時間焼成して触媒とした。

この触媒は23.8%であった。最初と同様に内径20mmの石英製反応管に充填し、メタクロレイン4.0%、空気40.0%、水蒸気56.0%よりなる原料ガスを空間速度1000 hr^{-1} で反応温度325℃で通過させた。反応開始、24時間後において、転化率81.2%でありメタクリル酸、酢酸、及び炭素酸化物への選択率は各々66.5%、9.4%、19.5%、更にメタクリル酸収率は54.0%で新しい触媒と比較して遜色が無かった。

比較例-1

実施例-1にて活性低下した触媒の残りの25%を用いてテストした。活性低下触媒より再生触媒を調製するにあつて濃硫酸を全つたく加えなかつた他は実施例-1と同様にして、再生触媒を調製しこれをテストした。再生触媒を使用して反応温度325℃で行なつた結果は、反応開始24時間後において、転化率64.9%であり、メタクリル酸、酢酸、及び炭素酸化物への選択率は各々69.8%、

特開昭54-2293(6)

9.5%、15.8%、更にメタクリル酸収率は45.3%であつた。

水性スラリーとして処理することにより明らかに活性は上昇したがまだ初期活性にもとつていないことがわかる。

実施例-2

1リットルに、銅モリブデン酸リ12g(25ミリモル)をとり、水で溶解し、85%正硝酸172g(15ミリモル)を含む水溶液を加えた。更に二酸化ジルコニウム50ミリモルを加え沸点上で24時間加熱し続けた。その後冷却しこれに硝酸セシウム974g(50ミリモル)、水酸化カリウム280g(50ミリモル)を含む水溶液と、メタペナジン酸アンモン216g(185ミリモル)を含む水溶液を混合した液を加えてよく攪拌した。得られた懸濁液を沸点上で蒸発乾燥した。内容物をルツボに移し、マッフル炉にて450℃で2時間焼成した後乳鉢で粉砕した。その後、実施例-1と同様の手順

にて溶融アルミナ担体4部に触媒粉末6部を付着させ、乾燥、焼成を行なつて触媒とした。この触媒中に含まれる酸素を除く有効成分の元素比は、 $\text{Mo}:\text{P}:\text{Se}:\text{K}:\text{Cs}:\text{V} \approx 1:2:1:3:1:1:1:1:0.37$ であつた。

この触媒25%を用いて、実施例-1と同組成の原料ガスを使用し、空間速度1000 hr^{-1} で反応温度330℃にて反応させた。その結果を表-2に示す。

続いて、残りの触媒をルツボにとり、マッフル炉にて500℃で5時間焼成した。この触媒を再び反応管に充填して同じ反応条件にて反応した結果を表-2に示す。

表-2から明らかな様に著しく活性が低下していることがわかる。

続いて、この活性低下を来している触媒25%をとり、実施例-1と全つたく同様にして硫酸処理をし再生触媒を調製した。この触媒を使用して反応を行なつた結果を表-2に示す。

比較例-2

実施例-2において意図的に活性低下させた触媒(表-2の(2))を25%とり、比較例-1と全つたく同様にして水中における処理を行ない再生触媒を調製した。その結果を表-2の(4)に示す。水性スラリーにて処理することにより、収率的にはかなり回復しているがまだ十分でないことがわかる。

比較例-3

実施例-2において意図的に活性低下させた触媒(表-2の(2))を25%とり、硫酸のかわりに硝酸を使用した他は、実施例-2と全つたく同様にして処理をし、触媒を調製した。そのテスト結果を表-2の(5)に示す。

硝酸を使用した場合、その結果は、元の触媒よりはよくなつていたものの単に水で処理した場合(比較例-2)よりもかえつて悪い結果であつた。

実施例-3

実施例-2と同様にして酸素を除く金属組

成比が $Mo:P:Se:K:Co:V=12:13:1:1:1:0.37$ のアルミナ担持触媒を調製した。

この触媒 25g を用いて、メタクロレイン 4.0g、空気 40.0g、水蒸気 56.0g の原料ガスを 330℃、空間速度 1000 hr⁻¹ にて通過反応させた。反応を 24 時間継続した後、反応ガスを以下のものに切りかえた。即ちメタクロレイン 4.0g、空気 10.0g、水蒸気 86.0g である。この状態で 12 時間反応させた後再び元の原料ガスに切りかえた。反応温度は常に 330℃ になる様調節した。途中で使用した原料ガスは、酸素が不足しており反応管内は還元的气氛になっていることが予測される。表-3 に酸素不足の原料ガスを通過させる以前と以後の反応成績を示す。明らかに活性低下を認めていることがわかる。

元の原料ガスにもどしてから 12 時間反応させた後（通算で 48 時間後）メタクロレイン

硝酸バリウム、硝酸亜鉛、硝酸カドミウム、四塩化チタン、酸化第二錫、硝酸鉛、亜硫酸、三塩化アンチモン、硝酸ビスマス、三酸化クロム、パラタングステン酸アンチモン、三塩化ロジウム、水溶液、塩酸・性水溶液（チタン、アンチモン）、硝酸・性水溶液（ビスマス）又は粉末（銅、鉛）を実施例-1 にける触媒スラリーの調製時の最後に添加して組成比が $Mo:P:Co:V:Se=12:13:2:0.37:0.1$ のアルミナ担持触媒を調製した。

これらの触媒を各々 25g を使用し、メタクロレイン 4.0g、空気 40.0g、水蒸気 56.0g よりなるガスを 330℃、空間速度 1000 hr⁻¹ にて反応した結果と、同じ触媒を 500℃ で 5 時間焼成して活性を低下せしめた後、同反応条件にて反応テストを行なった結果、及び活性低下せしめた触媒を実施例-1 と同様にして塩酸処理して再生触媒を調製し、同反応条件にて反応テストした結果を表-4 に示した。表-4 より明らかに活性

特開昭54-2293(7)

ンの供給を停止して空気だけを 24 時間流した。このときの反応管内の温度は 330℃ となる様調節した。これは触媒を十分な酸素雰囲気下として活性を賦活できぬかと考えたのである。

その後再び最初と同じ原料ガスを流して反応成績を見た。その結果を表-3 に示す。活性は賦活によりわずかにもどつたが全つたぐ不十分であつた。

反応を停止し、触媒をとり出してルツボに移し、マッフル炉にて 500℃ で 5 時間焼成した。その後実施例-1 と全つたぐ同様にして塩酸を使用した再生触媒の調製を行なった。その結果を表-3 に示す。活性は最初のものと同程度と同一であつた。還元雰囲気下のもとで活性を低下させた触媒も本発明により再生できることがわかる。

実施例-4 ~ 20

水酸化リチウム、硝酸ナトリウム、塩化第一銅、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、

低下した触媒は本発明の再生方法により転化率、選択率、MAA 収率、等の効果が最初の触媒性能並に向上していることがわかる。

実施例-21

実施例-2 で使用した如の、通常の触媒と、活性低下触媒、及び再生触媒を使用して、イソブチルアルデヒド 4.0g、空気 40.0g、水蒸気 56.0g の原料ガスを反応温度 320℃、空間速度 1000 hr⁻¹ で通過せしめた。使用触媒量は 20g であつた。その結果を表-5 に示す。表-5 より明らかに活性低下した触媒は本発明の再生方法により最初の触媒の性能並に復活していることがわかる。

実施例-22

イソブチル 4.0g、空気 40.0g、水蒸気 56.0g の原料ガスを用いた他は、実施例-21 と全つたぐ同様テストを行なった。その結果を表-6 に示す。表-6 より明らかに活性低下した触媒は本発明の再生方法により最初の触媒の性能並、復活していることがわかる。

表-1 $M_{0.12}P_{1.5}C_{0.5}V_{0.05} - Al_2O_3$ 触媒による反応

触媒時間	反応温度	触媒量	通気量		MAA 収率
			MAA	AOH	
24	325	850	651	100	189
1000	325	810	660	105	175
2000	325	805	670	105	175
3000	325	800	661	103	178
4000	330	772	665	107	179
5000	330	723	668	108	175
6000	330	685	675	111	173
7000	340	708	683	123	181
8000	345	735	643	121	193
8050	325	531	705	92	154

表-2 $M_{0.12}P_{1.5}S_{0.1}C_{0.1}E_{0.1}V_{0.05} - Al_2O_3$ 触媒による反応

触媒	反応温度	触媒量	通気量		MAA 収率
			MAA	AOH	
(1) 通常物	330	853	698	101	143
(2) 通常物に0.05%のSを添加	330	515	664	115	132
(3) (2)にH ₂ Oを添加	330	823	716	100	140
(4) (2)にH ₂ Oを添加	330	621	701	108	142
(5) (2)にH ₂ Oを添加	330	614	653	113	168

表-3 $M_{0.12}P_{1.5}S_{0.1}C_{0.1}E_{0.1}V_{0.05} - Al_2O_3$ 触媒による反応

触媒	反応温度	触媒量	通気量		MAA 収率
			MAA	AOH	
(1) 通常物	330	848	700	105	140
(2) 通常物に0.05%のSを添加	330	673	687	97	153
(3) (2)にH ₂ Oを添加	330	724	685	100	152
(4) (2)にH ₂ Oを添加	330	845	713	102	138

表-4 $M_{0.12}P_{1.5}C_{0.5}V_{0.05} - Al_2O_3$ 触媒による反応 (6)

実験例	触媒	触媒量	通気量		MAA 収率
			MAA	AOH	
4	通常物	807	687	115	183
	活性低下物	565	711	103	142
5	再生物	778	680	110	150
	通常物	787	713	105	161
6	活性低下物	600	662	81	147
	再生物	765	715	100	152
7	通常物	823	623	119	171
	活性低下物	608	650	108	152
8	再生物	786	631	110	170
	通常物	832	662	135	181
9	活性低下物	557	670	101	132
	再生物	789	670	127	159
10	通常物	840	632	122	161
	活性低下物	571	673	102	140
11	再生物	819	647	118	145
	通常物	766	684	121	155
12	活性低下物	539	603	85	101
	再生物	761	650	103	149
13	通常物	854	589	141	179
	活性低下物	593	621	103	150
14	再生物	821	585	140	170
	通常物	886	612	120	171
15	活性低下物	555	607	103	145
	再生物	866	614	118	170
16	通常物	798	707	109	155
	活性低下物	564	711	95	121
17	再生物	725	711	108	149
	通常物	887	556	155	187
18	活性低下物	649	583	121	155
	再生物	866	586	150	183
19	通常物	820	604	141	170
	活性低下物	656	611	109	151
20	再生物	784	610	133	168
	通常物	886	614	118	170

表-4 (つづき)

実験例 系	a	地 蔵	酸化率	通 気 率			MAA 収 率
				MAA	A+OH	CO+CO ₂	
15	a=A ₀	通 常 物	716	708	108	144	507
		活性化下物	490	675	88	124	331
		再生物	702	705	110	140	495
16	a=S ₁	通 常 物	796	607	122	145	483
		活性化下物	630	505	130	168	318
		再生物	779	620	128	133	483
17	a=B ₁	通 常 物	746	708	104	148	528
		活性化下物	605	679	88	131	411
		再生物	740	699	100	145	517
18	a=C ₁	通 常 物	895	602	141	168	539
		活性化下物	662	580	153	132	384
		再生物	890	599	138	160	533
19	a=D ₁	通 常 物	823	627	133	155	516
		活性化下物	620	648	104	129	402
		再生物	791	633	133	148	501
20	a=E ₁	通 常 物	813	555	101	197	451
		活性化下物	663	508	134	207	337
		再生物	853	539	111	189	460

表-5 $M_{0.11}P_{1.2}Zr_{1.0}K_{1.1}V_{0.17}-Al_2O_3$ におけるアセチレンの酸化

地 蔵	酸化率	通 気 率			MAA+MAA 収 率
		MAA	A+OH	CO+CO ₂	
通 常 物	100	551	165	101	716
活性化下物	988	312	429	90	732
再生物	100	543	171	99	714

表-6 $M_{0.11}P_{1.2}Zr_{1.0}K_{1.1}V_{0.17}-Al_2O_3$ におけるアセチレンの酸化

地 蔵	酸化率	通 気 率			MAA 収 率
		MAA	A+OH	CO+CO ₂	
通 常 物	966	575	153	187	555
活性化下物	815	501	116	127	408
再生物	970	566	142	181	549

特開昭54-2293 (9)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.